

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C02F 1/32		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/07059
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 27. Februar 1997 (27.02.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT96/00151			
(22) Internationales Anmeldedatum: 16. August 1996 (16.08.96)			
(30) Prioritätsdaten: A 1401/95 18. August 1995 (18.08.95) AT			
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): LENZING AKTIENGESELLSCHAFT [AT/AT]; Werkstrasse 2, A-4860 Lenzing (AT).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HARFMANN, Peter [AT/AT]; Untere Agerstrasse 9, A-4844 Regau (AT). ASTEGGER, Stephan [AT/AT]; Tannenweg 35, A-4850 Timelkam (AT).			
(74) Anwälte: SCHWARZ, Albin usw.; Wipplingerstrasse 32/22, A-1010 Wien (AT).			

Veröffentlicht*Mit internationalem Recherchenbericht.***(54) Title:** METHOD OF PROCESSING AN AQUEOUS SOLUTION IN THE AMINE OXIDE PROCESS**(54) Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR AUFARBEITUNG EINER WÄSSRIGEN PROZESSFLÜSSIGKEIT DES AMINOXIDVERFAHRENS**(57) Abstract**

The invention concerns a method of destroying N-nitrosomorpholine in an aqueous solution containing N-nitrosomorpholine and a peroxide oxidizing agent, the method being characterized in that the aqueous solution is irradiated with ultraviolet light essentially having a wavelength of 254 nm.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Zerstörung von N-Nitrosomorpholin in einer wässrigen Lösung, welche N-Nitrosomorpholin und ein peroxidisches Oxidationsmittel enthält, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die wässrige Lösung mit ultraviolettem Licht bestrahlt wird, welches im wesentlichen eine Wellenlänge von 254 nm aufweist.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Verfahren zur Aufarbeitung einer wäßrigen Prozeßflüssigkeit des Aminoxidverfahrens

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufarbeitung einer wäßrigen Prozeßflüssigkeit des Aminoxidverfahrens, bei welchem N-Nitrosomorpholin zerstört wird. Die vorliegende Erfindung betrifft insbesondere ein Verfahren zur Aufarbeitung einer wäßrigen Prozeßflüssigkeit des Aminoxidverfahrens, welche N-Nitrosomorpholin und ein peroxidisches Oxidationsmittel enthält.

Seit einigen Jahrzehnten wird nach Verfahren zur Herstellung cellulosischer Formkörper gesucht, welche das heute in großem Maßstab angewendete Viskoseverfahren ersetzen sollen. Als eine nicht zuletzt wegen einer besseren Umweltverträglichkeit interessante Alternative hat sich dabei herauskristallisiert, Cellulose ohne Derivatisierung in einem organischen Lösungsmittel aufzulösen und aus dieser Lösung Formkörper, z.B. Fasern, Folien und anderen Formkörpern, zu extrudieren. Solcherart extrudierte Fasern erhielten von der BISFA (The International Bureau for the Standardization of man made fibers) den Gattungsnamen Lyocell. Unter einem organischen Lösungsmittel wird von der BISFA ein Gemisch aus einer organischen Chemikalie und Wasser verstanden.

Es hat sich herausgestellt, daß sich als organisches Lösungsmittel insbesondere ein Gemisch aus einem tertiären Aminoxid und Wasser sehr gut zur Herstellung von cellulosischen Formkörpern eignet. Als Aminoxid wird dabei in erster Linie N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO) verwendet. Andere Aminoxide sind z.B. in der EP-A - 0 553 070 beschrieben. Ein Verfahren zur Herstellung formbarer Celluloseslösungen ist z.B. aus der EP-A - 0 356 419 bekannt. Die Herstellung cellulosischer Formkörper unter Anwendung tertiärer Aminoxide wird für die Zwecke der vorliegenden Beschreibung und der vorliegenden Patentansprüche allgemein als Aminoxidverfahren bezeichnet.

In der EP-A - 0 356 419 ist ein Aminoxidverfahren zur Herstellung spinnbarer Celluloselösungen beschrieben, welches als Ausgangsmaterial u.a. eine Suspension von Cellulose in flüssigem, wäßrigem N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO) verwendet.

Dieses Verfahren besteht darin, daß die Suspension in einem Dünnschichtbehandlungsapparat einstufig und kontinuierlich in eine formbare Lösung übergeführt wird. Die formbare Lösung wird schließlich in einem Formwerkzeug, z.B einer Spinndüse, zu Filamenten versponnen, die durch ein Fällbad geführt werden.

Im Fällbad wird die Cellulose ausgefällt. Das tertiäre Aminoxid reichert sich im Fällbad an. Der Gehalt an Aminoxid im Fällbad kann dabei bis zu 30 Gew.-% betragen. Für die Wirtschaftlichkeit des Aminoxidverfahrens ist es von entscheidender Bedeutung, das Aminoxid möglichst vollständig zurückzugewinnen und neuerlich zur Herstellung einer formbaren Celluloselösung zu verwenden. Es ist somit erforderlich, aus dem Fällbad NMMO rückzugewinnen.

Mit dem Aminoxid reichern sich im Fällbad jedoch auch Abbauprodukte des Aminoxidverfahrens an. Diese Abbauprodukte können stark gefärbt sein und damit die Qualität der hergestellten cellulosischen Formkörper beeinträchtigen. Andere Stoffe wiederum können zusätzlich ein Sicherheitsrisiko darstellen, da das Aminoxid unter gewissen Bedingungen zu stark exothermen Zersetzungreaktionen neigt und diese Zersetzungreaktionen von bestimmten Stoffen induziert oder beschleunigt werden können. Diese Stoffe müssen vor der Konzentrierung und Abtrennung von NMMO aus dem aufzuarbeitenden Fällbad entfernt werden.

Nach dem Entfernen dieser unerwünschten Stoffe wird aus dem gereinigten Fällbad, welches gegebenenfalls mit anderen Prozeßwässern des Aminoxidverfahrens, wie z.B. Brüdenkondensaten, die bei der Herstellung der Celluloselösung anfallen, vereinigt wird, Wasser abgezogen. Dies kann

beispielsweise durch Eindampfen geschehen. Im Sumpf dieser Eindampfung fällt hochkonzentriertes, wäßriges Aminoxid an, welches wieder in das Aminoxidverfahren rezykliert wird. Die Brüden der Eindampfung bestehen hauptsächlich aus Wasser, in welchem aber auch erhebliche Mengen an N-Methylmorpholin, das hauptsächliche Abbauprodukt des NMMO, gelöst sind. Ferner sind in den Brüden auch NMNO und Morpholin zu finden. Die Brüden enthalten pro Liter typischerweise bis zu 100 mg NMNO, 240 mg N-Methylmorpholin und 30 mg Morpholin. Diese Brüden werden zweckmäßigerweise konzentriert, beispielsweise durch Umkehrosmose. Die erhaltene wäßrige Lösung enthält typischerweise bis zu 4 g NMNO, bis zu 10 g N-Methylmorpholin und bis zu etwa 1 g Morpholin.

Um die Verluste an NMNO möglichst gering zu halten, ist man bemüht, das N-Methylmorpholin wieder zu NMNO zu oxidieren. Dies gelingt beispielsweise mit einem peroxidischen Oxidationsmittel. Nachteilig ist dabei, daß im Prozeßwasser vorhandenes Morpholin, welches als Verunreinigung mit den tertiären Aminen eingeschleppt wird, teilweise zu toxischem N-Nitrosomorpholin umgesetzt wird, welches sich im NMNO-Kreislauf unerwünscht anreichert.

Ein Verfahren zur präparativen Herstellung von tertiären-Aminoxiden durch Oxidation von tertiären Aminen ist beispielsweise aus der EP-A - 0 092 862 bekannt. Gemäß diesem Verfahren wird das Aminoxid in einem wäßrigen Lösungsmittel mit molekularem Sauerstoff unter Druck oxidiert, welches Lösungsmittel einen pH-Wert aufweist, der etwa gleich hoch oder höher als der pKa-Wert des tertiären Amins ist.

Die DD-A - 259 863 betrifft die Herstellung wäßriger NMNO-Lösungen durch Oxidation von N-Methylmorpholin mit H_2O_2 und Leiten der Reaktionslösung über eine oder mehrere Austauschersäulen, die mit sulfonatgruppenhaltigem Styrol/Divinylbenzol-Copolymerisat gefüllt sind, sowie durch

Einstellen eines pH-Wertes der Lösung auf Werte zwischen 8 und 5 durch Zusatz von Phosphorsäure.

Die Oxidation von N-Methylmorpholin mit H_2O_2 zu NMMO ist z.B. aus der EP-A - 0 254 803 bekannt. Aus der DE-A - 0 414 0259 ist die Herstellung von NMMO bekannt, bei welchem Verfahren die Bildung von Nitrosaminen hintangehalten wird, indem primäre und sekundäre Amine z.B. mit Säurehalogeniden abgefangen werden. Die EP-A - 0 320 690 beschreibt die Herstellung von im wesentlichen nitrosaminfreien Aminoxiden durch Oxidation mittels Peroxiden in Gegenwart einer Kombination von CO_2 /Ascorbinsäure, welche als Nitrosamininhibitor wirkt. Aus der EP-A - 0 401 503 ist die Oxidation mit H_2O_2 in Wasser und einem Cosolvans, vorzugsweise ein Carbonsäureester, bekannt. Gemäß der FR-A - 8 808 039 wird die Oxidation unter Zusatz von CO_2 durchgeführt, und gemäß der US-A - 5,216,154 wird die Oxidation zu NMMO in reiner CO_2 -Atmosphäre durchgeführt.

Die Hintanhaltung der Bildung von Nitrosaminen wird im Stand der Technik entweder nicht erreicht, oder sie wird durch Verbrauch der Ausgangsprodukte des N-Nitrosomorpholins oder durch Zusätze zur Verlangsamung der N-Nitrosomorpholin-Bildungsrate erzielt. Insbesondere in einem Aminoxidverfahren welches einen geschlossenen Kreislauf darstellt, bedingt die Zugabe von diversen Chemikalien, wie z.B. Säurehalogenide oder Ascorbinsäure bzw. auch CO_2 , zum Prozeß Probleme bei der Reinigung der Prozeßwässer, da die aus den zugesetzten Chemikalien stammenden Abbauprodukte aus dem Verfahren entfernt werden müssen. Bei vielen Chemikalien sind auch Sicherheitsaspekte in Bezug auf die Gefahr von Exothermien zu berücksichtigen. Daher sind alle diese Varianten für die Aufarbeitung von Prozeßwässern des Aminoxidverfahrens ungeeignet.

Die vorliegende Erfindung setzt sich daher zum Ziel, ein Verfahren zur Zerstörung von Nitrosomorpholin in einer

wäßrigen Lösung, welche N-Nitrosomorpholin und ein peroxidisches Oxidationsmittel enthält, zur Verfügung zu stellen, welches ohne chemische Zusätze N-Nitrosomorpholin wirksam zerstört und seine Anreicherung verhindert. Ein weiteres Ziel der vorliegende Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Aufarbeitung von Prozeßwässern bereitzustellen, mit welchem auf einfache Weise das toxische N-Nitrosomorpholin weitgehend entfernt und N-Methylmorpholin weitgehend zu NMNO oxidiert wird.

Dieses Ziel wird bei einem Verfahren zur Zerstörung von Nitrosomorpholin in einer wäßrigen Lösung, welche N-Nitrosomorpholin und ein peroxidisches Oxidationsmittel enthält, erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß die wäßrige Lösung mit ultraviolettem Licht bestrahlt wird, welches im wesentlichen eine Wellenlänge von 254 nm aufweist. Die Bestrahlungsleistung kann z.B. 200 bis 500 mJ/cm² betragen und ist von der Konstruktion der Lampe und von den Prozeßbedingungen, insbesondere der Temperatur, abhängig. Das erfindungsgemäße Verfahren kommt ganz ohne zusätzliche Chemikalien aus.

Es hat sich gezeigt, daß die erfindungsgemäße Bestrahlung eine äußerst wirksame Zerstörung des N-Nitrosomorpholins gestattet, und daß die Gegenwart des peroxidischen Oxidationsmittels nicht stört.

Es sind Arbeitsvorschriften zur quantitativen Analyse von Nitrosaminen bekannt, welche eine UV-Bestrahlung und eine anschließende Bestimmung der entstandenen Nitrite anwenden (D.E.G. Shuker, S.R. Tannenbaum, Anal. Chem., 1983, 55, 2152-2155; M. Rhighezza, M.H. Murello, A.M. Siouffi, J. Chromat., 1987, 410, 145-155; J.J. Conboy, J.H. Hotchkiss, Analyst, 1989, 114, 155-159; B. Büchele, L. Hoffmann, J. Lang, Fresen.J.Anal.Chem., 1990, 336, 328-333). Diese analytischen Arbeitsvorschriften behandeln jedoch nicht die Zerstörung von N-Nitrosomorpholin.

Das ultraviolette Licht, mit welchem die wäßrige Lösung bestrahlt wird, stammt am besten von einer Quecksilber-Niederdrucklampe. Diese Niederdrucklampen besitzen ein Intensitätsmaximum bei 254 nm.

Zur erfindungsgemäßen Bestrahlung mit einer Niederdrucklampe kann die Lampe entweder in den Behälter, welcher das zu behandelnde Prozeßwasser enthält, eingehängt werden. Die Lampe kann aber auch auf eine andere Weise angeordnet werden. Ferner kann die Bestrahlung beispielweise auch während eines kontinuierlichen Umpumpens der zu bestrahlenden Lösung in einem Dünnfilm-UV-Reaktor vorgenommen werden.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung einer wäßrigen Lösung von N-Methylmorpholin-N-oxid, das gekennzeichnet ist durch die folgenden Maßnahmen, daß

- (a) eine wäßrige Lösung vorgesehen wird, welche N-Methylmorpholin und Morpholin enthält;
- (b) diese wäßrige Lösung mit einem peroxidischen Oxidationsmittel behandelt wird, um N-Methylmorpholin zu N-Methylmorpholin-N-oxid zu oxidieren, und
- (c) die wäßrige Lösung mit ultraviolettem Licht bestrahlt wird, das von einer Quecksilber-Niederdrucklampe stammt.

Die Bestrahlung wird vorzugsweise entweder während der Behandlung mit dem peroxidischen Oxidationsmittel oder danach vorgenommen.

Als peroxidisches Oxidationsmittel wird im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt H₂O₂ eingesetzt. Das H₂O₂ wird vorzugsweise in Form einer wäßrigen Lösung mit 30-50 Gew.-% H₂O₂ eingesetzt. Das H₂O₂ wird am besten in einer Menge von 0,8 bis 2 Mol pro Mol N-Methylmorpholin eingesetzt.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß der pH-Wert

der wäßrigen Lösung, die mit dem peroxidischen Oxidationsmittel behandelt wird, im Bereich von 6,0 bis 9,0 liegt. Es hat sich gezeigt, daß in diesem Bereich die Oxidation von N-Methylmorpholin zu N-Methylmorpholin-N-oxid ein Maximum und die unerwünschte Bildung des N-Nitrosomorpholins ein Minimum aufweist. Auf diese Weise kann in Kombination mit einer Bestrahlungbehandlung der Gehalt an N-Nitrosomorpholin im rezyklierten, wäßrigen NMMO besonders niedrig gehalten werden. Die Einstellung des pH-Wertes kann beispielsweise durch Zugeben einer Base vorgenommen werden.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Rückgewinnung von N-Methylmorpholin-N-oxid aus einem gebrauchten Fällbad, welches im Aminoxidverfahren anfällt, das gekennzeichnet ist durch die folgenden Schritte, daß

- (1) das gebrauchte Fällbad gereinigt wird;
- (2) aus dem gereinigten Fällbad Wasser abgedampft wird, wobei ein konzentriertes, wäßriges N-Methylmorpholin-N-oxid und Brüden gebildet werden, welche Brüden kondensiert werden und NMMO, N-Methylmorpholin und Morpholin enthalten;
- (3) aus den kondensierten Brüden Wasser entfernt wird, um die kondensierten Brüden zu konzentrieren, mit der Maßgabe, daß die Wasserentfernung nicht durch Verdampfung vorgenommen wird;
- (4) die kondensierten, konzentrierten Brüden mit einem peroxidischen Oxidationsmittel behandelt werden, um N-Methylmorpholin zu N-Methylmorpholin-N-oxid zu oxidieren, mit ultraviolettem Licht bestrahlt werden, das von einer Quecksilber-Niederdrucklampe stammt, und zur Rückgewinnung von N-Methylmorpholin-N-oxid aufgearbeitet werden.

Die Aufarbeitung und Rückgewinnung des NMMO kann durch Eindampfen der im Schritt (4) erhaltenen bestrahlten wäßrigen Lösung vorgenommen werden. Zweckmäßigerweise wird dazu vorher die bestrahlte Lösung mit weiterem gereinigten Fällbad

vereinigt. Auf diese Weise wird ein geschlossener Prozeß verwirklicht.

Es ist ferner möglich, die Oxidation, die Bestrahlung mit ultraviolettem Licht und die Eindampfung in einem einzigen Reaktionsgefäß vorzunehmen, wobei sämtliche Arbeitsgänge mehr oder weniger gleichzeitig durchgeführt werden.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, während der Reaktion kontinuierlich aus dem Reaktionsgemisch einen Teil der Reaktionslösung zu entnehmen, diese über einen UV-Reaktor zu leiten und wieder dem Reaktionsgefäß zuzuführen.

Mit den nachfolgenden Beispielen wird die Erfindung näher erläutert. Die im Folgenden verwendeten Abkürzungen NMOR, NMMO, NMM und M stehen für N-Nitrosomorpholin, N-Methylmorpholin-N-oxid, N-Methylmorpholin bzw. Morpholin.

Beispiel 1

Eine wässrige Lösung, welche pro Liter 42 µg NMOR, 459 mg NMMO, 4300 mg NMM und 200 mg M enthielt, wurde in einem UV-Reaktor mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe (Type Katadyn UV-Strahler EK-36, Nr. 79000; Hersteller: Katadyn) bestrahlt (Wellenlänge: 254 nm). Die Temperatur der wässrigen Lösung war 60°C.

Die Konzentration an NMOR wurde mittels HPLC bestimmt (Säule: Hypersil ODS 250 x 4 mm; 50°C; Laufmittel: A = 0,6% Acetonitril; B = 49,7% H₂O; Gradient 1 ml/min; 10 min. - 100% A; 7 min - 100% B; Detektor: UV 238 nm).

Nach einer Bestrahlungszeit von 150 Minuten nahm der Gehalt an NMOR im Prozeßwasser auf 40 µg/l ab. Nach weiteren 150 Minuten war kein NMOR mehr nachweisbar.

Nachdem kein NMOR mehr nachgewiesen werden konnte, wurde die Bestrahlung beendet und in Abständen von mehreren Stunden neuerlich auf NMOR geprüft. Es konnte kein NMOR nachgewiesen werden, womit bewiesen war, daß sich kein NMOR rückbilden kann.

Beispiel 2

Eine wäßrige Lösung, welche pro Liter 25 µg NMOR, 2530 mg NMMO, 3923 mg NMM und 30 mg M enthielt, wurde zur Oxidation von NMM zu NMMO mit 30%-igem H₂O₂ versetzt (Mol NMM/Mol H₂O₂ = 1/1,2) und wie in Beispiel 1 beschrieben mit UV-Licht bestrahlt. Innerhalb der ersten 90 Minuten stieg die NMOR-Konzentration auf 45 µg/l an, was auf eine schnelle Reaktion des in der Lösung befindlichen M zurückzuführen ist. Anschließend nahm die Konzentration an NMOR wieder stark ab. Nach 6 Stunden war kein NMOR mehr nachweisbar.

Nach einer Gesamtoxidationszeit von 20 Stunden enthielt die Lösung 5386 mg NMMO/Liter. Dies entspeichert einer Ausbeute von 62% der Theorie.

Beispiel 3

Eine wäßrige Lösung, welche pro Liter 1484 mg NMMO, 3332 mg NMM und 48 mg M (NMOR war unter der Nachweisgrenze) enthielt, wurde, wie in Beispiel 2 beschrieben, mit H₂O₂ behandelt, allerdings zunächst nicht mit ultraviolettem Licht bestrahlt. Dadurch stieg der Gehalt an NMOR innerhalb der ersten Stunde auf 44 µg/l und im Verlauf von insgesamt 21 Stunden auf 205 µg/l an. Nach etwa 21 Stunden wurde die Lösung gemäß den obigen Beispielen mit ultraviolettem Licht bestrahlt. Durch die erfindungsgemäße Bestrahlung mit dem ultraviolettem Licht fiel die Konzentration an NMOR innerhalb von 3 Stunden auf 12 µg/l ab.

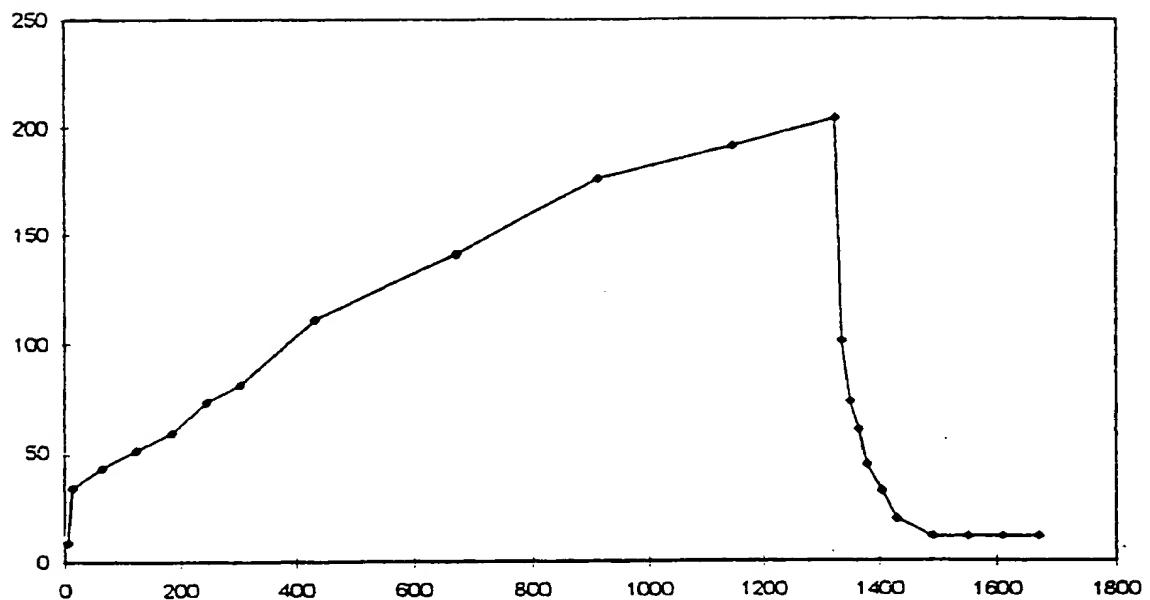
Die Ergebnisse sind in der Abbildung grafisch dargestellt, welche ein Diagramm zeigt, das als X-Achse die Zeit in Minuten und als Y-Achse den Gehalt an NMOR in $\mu\text{g/l}$ aufweist.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Zerstörung von N-Nitrosomorpholin in einer wäßrigen Lösung, welche N-Nitrosomorpholin und ein peroxidisches Oxidationsmittel enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung mit ultraviolettem Licht bestrahlt wird, welches im wesentlichen eine Wellenlänge von 254 nm aufweist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das ultraviolette Licht, mit welchem die wäßrige Lösung bestrahlt wird, von einer Quecksilber-Niederdrucklampe stammt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als peroxidisches Oxidationsmittel H_2O_2 eingesetzt wird.
4. Verfahren zur Herstellung einer wäßrigen Lösung von N-Methylmorpholin-N-oxid, gekennzeichnet durch die folgenden Maßnahmen, daß
 - (a) eine wäßrige Lösung vorgesehen wird, welche N-Methylmorpholin und Morpholin enthält;
 - (b) diese wäßrige Lösung mit einem peroxidischen Oxidationsmittel behandelt wird, um N-Methylmorpholin zu N-Methylmorpholin-N-oxid zu oxidieren, und
 - (c) die wäßrige Lösung mit ultraviolettem Licht bestrahlt wird, das von einer Quecksilber-Niederdrucklampe stammt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Maßnahme (c) nach der Maßnahme (b) vorgenommen wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert der wäßrigen Lösung, die mit dem peroxidischen Oxidationsmittel behandelt wird, im Bereich von 6,0 bis 9,0 liegt.
7. Verfahren zur Rückgewinnung von N-Methylmorpholin-N-oxid aus einem gebrauchten Fällbad, welches im Aminoxidverfahren anfällt, gekennzeichnet durch die folgenden Schritte, daß
 - (1) das gebrauchte Fällbad gereinigt wird;
 - (2) aus dem gereinigten Fällbad Wasser abgedampft wird, wobei ein konzentriertes, wäßriges N-Methylmorpholin-N-oxid und Brüden gebildet werden, welche Brüden kondensiert werden und NMMO N-Methylmorpholin und Morpholin enthalten;
 - (3) aus den kondensierten Brüden Wasser entfernt wird, um die kondensierten Brüden zu konzentrieren, mit der Maßgabe, daß die Wasserentfernung nicht durch Verdampfung vorgenommen wird;
 - (4) die kondensierten, konzentrierten Brüden mit einem peroxidischen Oxidationsmittel behandelt werden, um N-Methylmorpholin zu N-Methylmorpholin-N-oxid zu oxidieren, mit ultraviolettem Licht bestrahlt werden, das von einer Quecksilber-Niederdrucklampe stammt, und zur Rückgewinnung von N-Methylmorpholin-N-oxid aufgearbeitet werden.

1/1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/AT 96/00151

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C02F1/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C02F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO,A,93 02965 (ULTRASYSTEMS) 18 February 1993 see claims 1-9 -----	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 October 1996

Date of mailing of the international search report

21.10.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Fouquier, J-P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/AT 96/00151

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO-A-9302965	18-02-93	DE-A-	4124843	28-01-93
		DE-A-	4212604	21-10-93
		EP-A-	0597928	25-05-94
		IT-B-	1258444	26-02-96

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/AT 96/00151

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C02F1/32

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)

IPK 6 C02F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO,A,93 02965 (ULTRASYSTEMS) 18.Februar 1993 siehe Ansprüche 1-9 -----	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
 'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- 'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
 'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
 'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
 '&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
16.Oktobe 1996	21.10.96
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Fouquier, J-P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/AT 96/00151

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-9302965	18-02-93	DE-A- 4124843 DE-A- 4212604 EP-A- 0597928 IT-B- 1258444	28-01-93 21-10-93 25-05-94 26-02-96
<hr/>			

THIS PAGE BLANK (USPTO)